

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Mn_xTe$

З. Ф. АГАЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана,  
AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

Приведены результаты по выращиванию монокристаллов, исследованию коэффициентов электропроводности ( $\sigma$ ), термоэдс ( $\alpha$ ), Холла ( $R$ ) и теплопроводности ( $\chi$ ) твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  в области температур 80–300К. Показано, что значения и температурные зависимости кинетических коэффициентов определяются структурными дефектами, структурой валентной зоны, содержанием атомов марганца и термообработкой образцов. Рассчитаны электронная ( $\chi_e$ ), решеточная ( $\chi_p$ ) составляющие теплопроводности и концентрация точечных дефектов. Установлено, что перенос тепла в  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  осуществляется, в основном, фононами.

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые твердые растворы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$  широко используются для изготовления различных приборов, в частности, термоэлектрических устройств и приемников инфракрасного излучения [1]. В настоящее время интенсивно исследуются полумагнитные твердые растворы на основе этих соединений, в том числе  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ . Этот интерес вызван, в основном, особенностями энергетического спектра электронов, аномалиями различных физических свойств вблизи состава с  $x=0,01$ , возможностью управления свойствами с помощью температуры, магнитного поля, количеством атомов марганца и т.д. [2-5].

В настоящей работе приведены результаты по получению монокристаллических образцов твердых растворов системы  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  и исследованию в них коэффициентов электропроводности ( $\sigma$ ), термоэдс ( $\alpha$ ), Холла ( $R$ ) и теплопроводности ( $\chi$ ) в области температур 80–300К.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез образцов проводился прямым сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах.

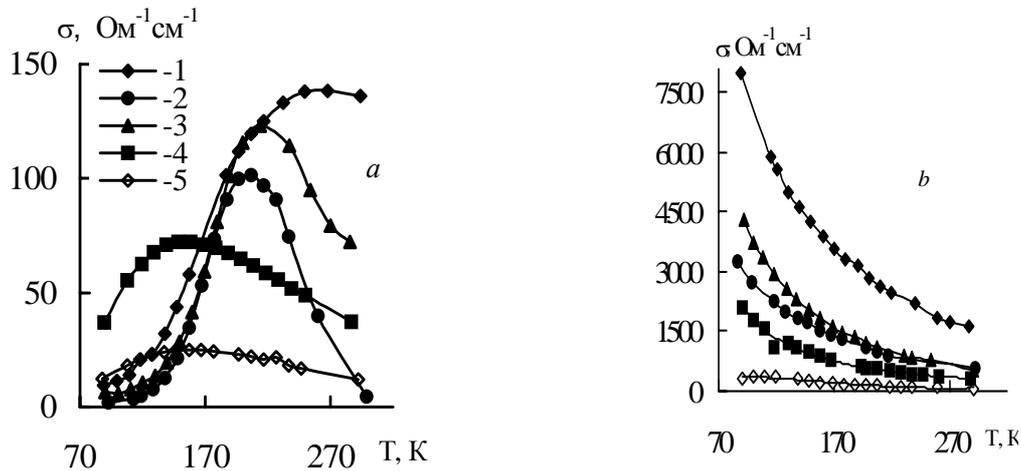
Исходными компонентами для приготовления образцов служили свинец марки С-0000, зонноочищенный теллур и электролитический марганец. Сплавы стехиометрического состава синтезировались в вакуумированных до  $\sim 10^{-2}$  Па графитизированных кварцевых ампулах при  $\sim 1300$ К в течение 6ч с применением вибрационного перемешивания. После синтеза образцы охлаждались до комнатной температуры со скоростью выключенной печи. Составы синтезированных образцов соответствовали значениям  $x=0; 0,005; 0,01; 0,02$  и  $0,04$ .

Монокристаллы твердых растворов системы  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  выращены методом Бриджмена. Монокристаллическость полученных образцов были подтверждены рентгеноструктурным анализом.

Коэффициенты электропроводности ( $\sigma$ ), термоэдс ( $\alpha$ ) и Холла ( $R$ ) измерялись на постоянном токе потенциометрическим, а теплопроводность - абсолютным стационарным методом вдоль монокристаллических слитков, на неотожженных образцах и на образцах прошедших отжиг в среде спектрально чистого аргона при давлении  $\sim 10^{-2}$  Па и температуре 800К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для неотожженных образцов при относительно низких температурах температурные зависимости электропроводности монокристаллов имеют полупроводниковый ход (Рис.1а). Однако с ростом температуры кривые  $\sigma(T)$  проходят через максимум, причем с ростом содержания марганца в образцах значения  $\sigma$  уменьшаются и температуры, соответствующие максимуму на кривых  $\sigma(T)$ , смещаются в сторону низких температур (некоторое исключение составляет образец с 0,01ат.% Mn).

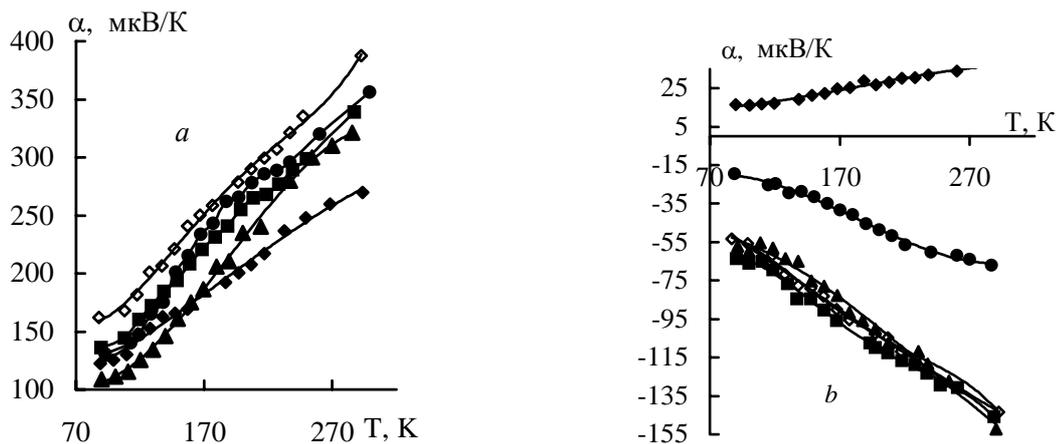


**Рис.1.**

Температурная зависимость коэффициента электропроводности монокристаллов твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ .

а – до, б – после отжига, (1 –  $x=0.00$ , 2 –  $x=0.005$ , 3 –  $x=0.01$ , 4 –  $x=0.02$ , 5 –  $x=0.04$ )

Температурные зависимости коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) для всех неотожженных образцов имеет почти одинаковый ход (Рис.2а). Согласно знаку  $\alpha$  образцы имеют дырочный тип проводимости.



**Рис.2.**

Температурная зависимость коэффициента термоэдс монокристаллов твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ . Обозначения те же, что и на Рис.1.

Отжиг приводит к смене типа проводимости с дырочного на электронный, кроме образца  $PbTe$  ( $x=0$ ), согласно знаку термоэдс (Рис.2б). Однако, характер

температурной зависимости  $\alpha$  после отжига не меняется, хотя абсолютные значения термоэдс  $\alpha$  уменьшаются.

Характер температурной зависимости электропроводности для всех образцов после отжига изменяется, максимумы  $\sigma(T)$  исчезают, кривые  $\sigma(T)$  приобретают монотонный характер и с ростом температуры  $\sigma$  убывает во всей исследованной области температур (Рис.1b). При этом отжиг приводит также к увеличению значений  $\sigma$ .

Коэффициент Холла для неотожженных образцов с  $x=0,005; 0,01; 0,02$  и  $0,04$  имеет малые значения и почти не зависит от температуры. Однако, коэффициент Холла образца  $PbTe$  в интервале  $80 \div 300K$  резко уменьшается с ростом температуры. Отжиг приводит к уменьшению значений коэффициента Холла. При этом изменяется также характер температурной зависимости  $R$  для  $PbTe$ .

Для объяснения результатов по температурной зависимости электрических свойств образцов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  используется предложенная в [6] модель двух валентных зон.

Расчеты показывают [7-9], что главные экстремумы электронной и дырочной зон в  $PbTe$  расположены на краю зоны Бриллюэна в направлениях (111). Анализ концентрационной и температурной зависимостей электрических и оптических свойств указывает также на существование в  $PbTe$  второй валентной зоны (зоны тяжелых дырок) с относительно большой эффективной массой (около  $1,2m_0$ ). При низких (гелиевых) температурах ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) в  $PbTe$ , равна  $0,19$ эВ. Выше  $10K$   $E_g$  возрастает и в области  $40 \div 300K$  эта зависимость линейная и характеризуется коэффициентом  $+4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Энергетический зазор между краями тяжелых и легких дырок при низких температурах равен  $\sim 0,17$ эВ и с ростом температуры уменьшается со скоростью  $-4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К так, что расстояние между краями зоны проводимости и зоны тяжелых дырок остается неизменным. При температуре около  $450K$  энергетический зазор между валентными зонами исчезает, а при дальнейшем росте температуры край зоны тяжелых дырок находится выше края зоны легких дырок, и ширина запрещенной зоны, равная теперь энергетическому расстоянию между краями зоны проводимости и зоны тяжелых дырок, не зависит от температуры и равна  $\sim 0,36$ эВ. Энергетический зазор между двумя валентными зонами при  $0; 150$  и  $300K$ , соответственно, равен  $0,17; 0,14$  и  $0,04$ эВ.

Температурная зависимость  $\sigma$  монокристаллов  $PbTe$  р – типа проводимости свидетельствует о том, что при  $\sim 77K$  в них существуют не полностью ионизированные акцепторные центры. Эти центры с большой вероятностью обусловлены избытком теллура в кристаллах. С ростом температуры указанные акцепторные центры ионизируясь приводят к росту  $\sigma$  и уменьшению  $R_x$ . С ростом температуры уменьшается и энергетический зазор между двумя валентными зонами, что приводит к росту относительной концентрации тяжелых дырок. В результате растет средняя эффективная масса дырок, что приводит к росту коэффициента термоэдс с температурой.

Атомы марганца играют компенсирующую роль для акцепторных центров в  $PbTe$ . С ростом концентрации  $Mn$ , образцы приближаются к собственным полупроводникам, что отражается в значениях и температурных зависимостях кинетических коэффициентов. Однако, с введением  $Mn$  происходит и расширение ширины запрещенной зоны  $E_g$ , т.е. атомы  $Mn$  влияют на  $E_g$  также, как и температура. Предполагается, что и в этом случае  $E_g$  растет за счет уменьшения энергетического зазора между краями зон легких и тяжелых дырок, и расстояние между краями зоны проводимости и зоны тяжелых дырок остается неизменным. Действительно, результаты измерения отражения и пропускания в  $PbTe$  р-типа

показывают, что средняя эффективная масса возрастает как с температурой, так и с концентрацией дырок [7].

В процессе отжига часть атомов Te улетучивается, что меняет стехиометрию образцов в сторону увеличения избытка атомов свинца (Pb), которые создают донорные уровни в зоне проводимости. Это приводит к увеличению концентрации электронов. С другой стороны, отжиг приводит к упорядочению структуры и, следовательно, к увеличению подвижности носителей заряда. Вследствие этого, значения кинетических коэффициентов и их температурные зависимости в отожженных образцах определяются концентрацией, подвижностью и эффективной массой электронов зоны проводимости. Происходит смена знака проводимости с дырочной на электронную, абсолютные значения  $\alpha$  уменьшаются, а значения  $\sigma$  возрастают.

Для выяснения механизма влияния отжига и содержания марганца на теплопроводность  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  были вычислены электронная ( $\chi_e$ ) и решеточная ( $\chi_r$ ) составляющие теплопроводности. При расчете электронной составляющей теплопроводности использовались значения коэффициентов термоэдс ( $\alpha$ ), удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и общей теплопроводности ( $\chi_o$ ). Расчеты были проведены по методике, описанной в [10].

В полупроводниках, при наличии вклада в общую теплопроводность только от  $\chi_r$  и  $\chi_e$ , общая теплопроводность определяется как

$$\chi_o = \chi_r + \chi_e. \quad (1)$$

Вычислив  $\chi_e$  на основании экспериментальных данных, из (1) можно определить решеточную теплопроводность.

Расчет электронной составляющей теплопроводности проведен для параболической зоны в случае произвольного вырождения и упругого рассеяния носителей заряда по формуле

$$\chi_e = L\sigma T, \quad (2)$$

где  $L = A(k_o/e)^2$  – число Лоренца.

При расчетах предполагалось, что рассеяние носителей заряда происходит на акустических колебаниях решетки. Значение A определено из зависимости  $A=f(\alpha)$ , где  $\alpha$  - коэффициент термоэдс.

Результаты показывают, что с ростом содержания марганца в твердых растворах  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  решеточная составляющая теплопроводности уменьшается. При этом отжиг приводит к росту как общей, так и решеточной теплопроводности образцов.

На Рис.3. представлена температурная зависимость теплового сопротивления решетки ( $W_i = \frac{1}{\chi_p}$ ) образцов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ , не прошедших отжиг (а) и отожженных при температуре 800К в течение 5 суток. Эта зависимость для всех образцов имеет линейный характер, что свидетельствует о том, что тепловое сопротивление создается за счет фонон – фононного рассеяния и рост  $W_i$  в  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  с изменением x обусловлен рассеянием фононов на точечных дефектах.

Неотожженные образцы отличаются от отожженных образцов лишь наличием структурных дефектов. Предполагая, что справедливо соотношение [11]

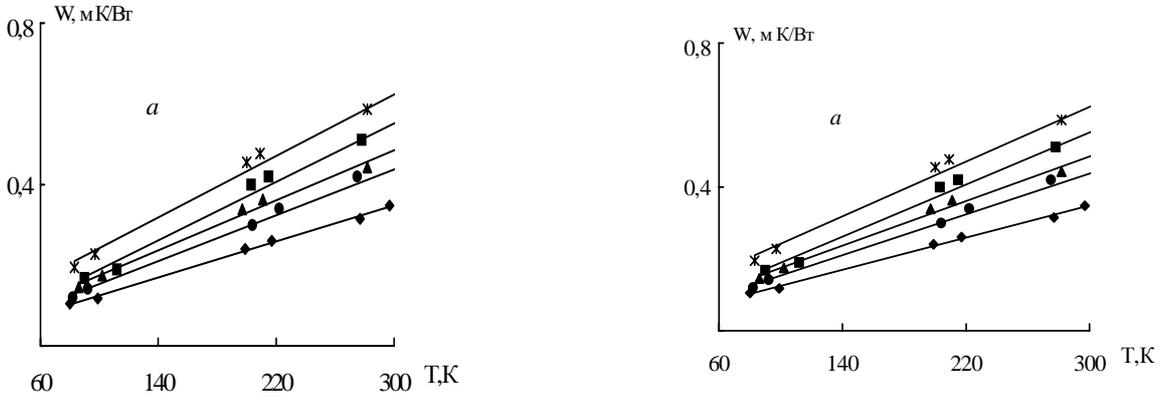
$$\frac{1}{\chi'_p} = \frac{1}{\chi_p} + \frac{1}{\chi_d}, \quad (3)$$

где  $\chi_d$  и  $\chi'_p$  – теплопроводность неотожженного и прошедший отжиг образцов при температуре 800К, а  $1/\chi_d$  характеризует добавочное рассеяние фононов на

дефектах. Используя ниже приведенную формулу [12], найдем концентрацию дефектов в неотожженных образцах

$$n_d = \frac{0.9hx^2G}{12\rho^2TV_0S^2} \quad (4)$$

Здесь  $V_0$  – объем элементарной ячейки,  $v$  – скорость звука,  $G^{-1}$  – число дефектов в элементарной ячейке образца,  $S$  – параметр рассеяния,  $T$  – абсолютная температура.



**Рис.3.**

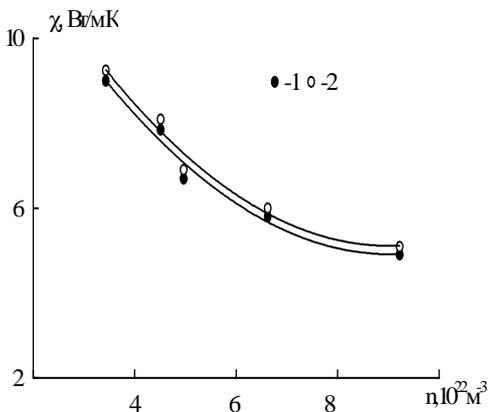
Температурная зависимость теплового сопротивления монокристаллов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ . Обозначения те же, что и на Рис.1.

Для кубической решетки при температуре 80К постоянная решетки равна [5] 6,4605; 6,456; 6,4565; 6,452 и 6,452Å, соответственно, для образцов с  $x=0; 0,05; 0,01; 0,02$  и  $0,04$ . На основе этих данных рассчитывали объем элементарной ячейки  $V_0$ . Скорость звука в образцах определяли из соотношения

$$x = \sqrt{\frac{E}{\rho c}} \quad (5)$$

где  $E=10,8 \times 10^{10} \text{Н/м}^2$  – значение модуля Юнга и  $\rho=8,16 \times 10^3 \text{кг/м}^3$  – плотность  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  [13].

Результаты вычислений приведены на Рис.4, где отражена зависимость решеточной теплопроводности от концентрации дефектов, как структурных [9], так и обусловленных атомами марганца. Расчеты показывают, что с ростом содержания марганца растет концентрация дефектов, что приводит к уменьшению решеточной теплопроводности. Ход концентрационной зависимости  $\chi_p$  показывает, что отжиг влияет, в основном, на концентрацию структурных дефектов.



**Рис.4.**

Зависимость решеточной теплопроводности от концентрации дефектов в монокристаллах  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ . 1 – до , 2 – после отжига.

С ростом Mn происходит локальное искажение кристаллической решетки. Введение примеси Mn в кристалл приводит к сильному нарушению периодического потенциала кристалла, что согласуется со значительным различием кристаллохимических размеров ионов  $Pb^{+2}$  и  $Mn^{+2}$  (1,26 и 0,91Å соответственно [14]). В свою очередь, отжиг приводит к упорядочению кристаллической структуры (залечиванию структурных дефектов), вследствие чего теплопроводность образцов растет.

Анализ показывает, что для монокристаллических образцов  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  электронная составляющая теплопроводности почти не вносит вклад в общую теплопроводность и основную роль играет решеточная теплопроводность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована температурная зависимость коэффициентов электропроводности, термоэдс, Холла и теплопроводности в монокристаллах  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  в области температур 80÷300К.

Показано, что значения и температурные зависимости кинетических коэффициентов определяются структурными дефектами, структурой валентной зоны и содержанием атомов марганца.

Проведен расчет электронной и решеточной составляющих теплопроводности и показано, что перенос тепла в указанных материалах, в основном, осуществляется фононами.

Установлено, что тепловое сопротивление создается за счет фонон – фононного рассеяния и рост теплового сопротивления с ростом содержания марганца обусловлен рассеянием фононов на точечных дефектах, обусловленных атомами марганца.

1. Н.П.Гавалешко, П.Н.Горлей, В.Л.Шендеовский, Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев, Наук. Думка, (1984) 287.
2. M.Gorska, I.R.Anderson, Phys. Rev., **38** (1988) 9120.
3. И.И.Засавицкий, Л.Ковальчик, Б.Н.Мацонашвили, А.В.Сазонов, ФТП, **32** (1988) 2118.
4. E.I.Rogachova, I.M.Krivulkin, N.P.Popov, T.A.Lobkovskaya, Phys. Status. Solidi, **148** (1995) 65.
5. Е.И.Рогачева, А.С.Сологубенко, И.М.Кривулькин, Неорг. материалы, **34** (1998) 669.
6. R.N.Tauber, A.A.Machonis, I.V.Cadoff, J. Appl. Phys., **37** (1966) 4855.
7. Е.Патли, Сульфид, селенид и теллурид свинца. В сб. Материалы используемые в полупроводниковых приборах. М., Мир (1968) 97.
8. Ю.И.Равич, О свойствах халькогенидов свинца. В сб. Материалы используемые в полупроводниковых приборах. М., Мир, (1968) 271.
9. Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . М., Наука, (1975)195.
10. И.А.Смирнов, В.И.Тамарченко, Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л., Наука, (1977)151.
11. Дж.Драбл, Г.Голдсמיד, Теплопроводность полупроводников. М., Иностран. лит., (1963) 536.
12. Л.Клеменс, Теплопроводность твердых тел при низких температурах. М., Иностран. лит., (1959) 224.

13. Физико–химические свойства полупроводниковых веществ, Коллектив авторов, Справочник. М., Наука, (1979) 340.  
14. Г.В.Бокий, Кристаллохимия М., Наука, ( 1971) 400.

**Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te BƏRK MƏHLULLARI MONOKRİSTALLARININ  
ELEKTRİK VƏ İSTİLİK XASSƏLƏRİ**

**Z.F. AĞAYEV**

Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te bərk məhlullarının monokristalları yetişdirilmiş və onlarda elektrikkeçirmə, Holl, termo e.h.q. və istilikkeçirmə əmsalları 80÷300K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir.

Göstərilmişdir ki, kinetik əmsalların qiymətləri və temperatur asılılıqları struktur defektləri, valent zonanın quruluşu, manqan atomlarının miqdarı və nümunələrin termik işlənməsi ilə müəyyən edilir.

İstilikkeçirmənin qəfəs və elektron toplananları, nöqtəvi defektlərin konsentrasiyası hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te monokristallarında istilik əsasən, fononlar tərəfindən daşınır.

**THE ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF MONOCRYSTALS OF  
Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te SOLID SOLUTIONS**

**Z. F. AGAYEV**

The results on growth of monocrystals, study of electrical conductivity ( $\sigma$ ), termo – e.m.f. ( $\alpha$ ), Hall (R) and heat conductivity ( $\chi$ ) coefficients of Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te solid solutions in the temperatures range 80–300K have been presented. It was shown that the values and temperature dependences kinetic coefficients were determined by structural defects, structure of valence zone, contents of atoms of manganese and heat treatment of samples. Electronic ( $\chi_e$ ), lattice ( $\chi_l$ ) components of heat conductivity and concentration of dot defects have been evaluated. It was established that the transport heat in Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te was carried out by phonons basically.

Редактор: Г.Аждаров